

DERWENT-ACC-NO: 1990-040258
DERWENT-WEEK: 199006
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prodn. of enamelled steel plate - comprises removing surface oxide layer, roughening, forming oxide layer and enamelling after applying rust inhibitor oil

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON STEEL CORP[YAWA]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0148020 (June 17, 1988)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|-------------------|----------|-------|----------|
| JP 01316470 A | December 21, 1989 | N/A | 011 | N/A |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|-------------|-----------------|----------------|---------------|
| JP01316470A | N/A | 1988JP-0148020 | June 17, 1988 |

INT-CL (IPC): C23D003/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP01316470A

BASIC-ABSTRACT: The surface iron oxide layer is removed from a hot-or cold-rolled steel plate. The surface is then roughened and an iron oxide layer 50-1,500 Angstrom thick is formed and the surface is enamelled as it is or after applied with a rust-inhibiting oil by less than 3.0 g/m² per one side.

ADVANTAGE - Pretreatment of even a plain steel plate is simplified to obtain a similar effect of twice-application process.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS:

PRODUCE ENAMEL STEEL PLATE COMPRIZE REMOVE SURFACE OXIDE LAYER ROUGH FORMING OXIDE LAYER ENAMEL AFTER APPLY RUST INHIBIT OIL

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-J01;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-017611

CLIPPEDIMAGE= JP401316470A

PAT-NO: JP401316470A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01316470 A

TITLE: PRODUCTION OF ENAMEL

PUBN-DATE: December 21, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

WADA, TADAYOSHI

YABE, KATSUHIKO

MATSUDA, MASAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON STEEL CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63148020

APPL-DATE: June 17, 1988

INT-CL (IPC): C23D003/00

US-CL-CURRENT: 427/327

ABSTRACT:

PURPOSE: To simply produce an enameled product having satisfactory adhesion and free from fish scale and bubbles by removing an iron oxide layer on the surface of a hot or cold rolled steel sheet, roughening the surface of the steel sheet, forming an iron oxide layer of a specified thickness and carrying out enameling.

CONSTITUTION: When an iron oxide layer is present on the surface of a hot or cold rolled steel sheet, the layer is removed. The surface of the resulting ordinary steel sheet or steel sheet for enameling is roughened. This roughening is preferably carried out by temper rolling with a dull roll, shot blasting or electric discharge machining and the surface roughness is preferably regulated to about 6-60 μ m R_{max}. An iron oxide layer of 50-1,500 Å thickness is formed on the roughened surface of the steel sheet by oxidation under heating in an electric furnace or the like filled with an oxidizing atmosphere. The surface of the steel sheet is then enameled optionally after coating with rust preventing oil by 3.0g/m^2 per one side. Pretreatment is simplified and an enameled product having superior characteristics of enamel is obtnd.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-316470

⑬ Int. Cl.⁴

C 23 D 3/00

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月21日

D-6813-4K
B-6813-4K
A-6813-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

④ 発明の名称 ほうろうの製造方法

② 特願 昭63-148020

② 出願 昭63(1988)6月17日

⑦ 発明者 和田 忠義 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式會社
第2技術研究所内⑦ 発明者 矢部 克彦 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式會社
第2技術研究所内⑦ 発明者 松田 真之 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
會社八幡製鐵所内

⑦ 出願人 新日本製鐵株式會社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑦ 代理人 弁理士 大関 和夫

明細書

1. 発明の名称

ほうろうの製造方法

2. 特許請求の範囲

熱間圧延鋼板もしくは冷間圧延鋼板の表面に酸化鉄層が存在する場合は該酸化鉄層を除去し、前記鋼板の表面を粗面化し、厚さ50~1500Åの酸化鉄層を鋼板表面に形成し、そのまま、または、さび止め油を片面当たり3.0g/m²以下を塗油し、その後ほうろう掛けを行うことを特徴とするほうろうの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は普通鋼板及びほうろう用鋼板にほうろう前処理工程を簡略化して、2回掛けほうろうを製造可能にすることにある。以下、ほうろうと記載するが、これらは鋼板ほうろうを指し、鋳物ほうろうは除外する。

〔従来の技術〕

周知の通りほうろうの処理工程には1回掛けと

2回掛けがあり、2回掛けの製造工程は鋼板を成形-脱脂-水洗-酸洗-(水洗)-(Niフラッシュ)-水洗-中和-乾燥-下軸施釉-乾燥-焼成-冷却-上軸施釉-乾燥-焼成-冷却する極めて煩雑な工程で、コスト高になる。下軸には酸洗はするが、Niフラッシュを行わない酸洗・無Ni処理釉と酸洗もNiフラッシュとも不要な無酸洗・無Ni処理釉とが主で、後者は価格が高い。

一方、ほうろう用鋼板は成形性、爪とび、泡及び密着性不良等が発生しないように脱炭、脱窒や介在物及び析出物の多い鋼板にするため独特の製造方法で製造されている。従って、ほうろう用でない通常の鋼板ではほうろう欠陥が発生し易く、かつ、ほうろう処理工程を簡略にすることは出来なかった。また、2回掛けの上軸を省略することもある。

特公昭36-19385号公報には本発明と同じ酸化処理を行う事が記載されているが、

① 酸化膜の厚さは0.003~0.04mm(30,000~400,000)Åが最適としており、本発明の最適厚

み50~1500Aと全く異なるものである。

② 更に、上記特許公報記載のものは連続鋳造鋼のなかった時代で、ほうろう掛けが比較的容易な鋳型鋳造のキャップド鋼に適用されたもので、且つ、酸化は本発明に比べ高温度で、長時間行っているので酸化鉄の膜厚みが厚く、本発明と異なるものである。また、上記特許公報記載の発明を追試験したところ、ほうろう膜にスケールが浮き上がった欠陥が多く、且つ、密着性も極めて悪い。

[発明が解決しようとする課題]

上述の如く2回掛けでは酸洗・Ni処理軸または酸洗・無Ni処理軸を用いて酸洗とNi処理を省略できない。更に、普通鋼板ではほうろう工程の簡略化は困難であるので、本発明はこれらの製造技術を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明は普通鋼板及びほうろう用鋼板で、従来見られない全く新規な表面改質を行い、ほうろう前處理工程の簡略化を提供するために、熱間圧延鋼板もしくは冷間圧延鋼板の表面に酸化鉄層が存

在する場合は該酸化鉄層を除去し、前記鋼板の表面を粗面化し、厚さが50~1500Aの酸化鉄層を鋼板表面に形成し、そのまま、または、さび止め油を片面当たり3.0g/m²以下を塗油し、その後ほうろう掛けを行うことを特徴とする方法を要旨とする。

一般に、ほうろう用鋼板は2回掛け下軸ほうろうの場合、完全脱脂後酸洗、中和後、施軸するのが常識とされており、完全脱脂後酸洗し、油及び酸化鉄層を完全に除去するのが不可欠になつてゐるので本発明のように無酸洗で、且つ、鋼板と軸薬の間に酸化鉄層もしくは油を付着せしめるのは従来の常識では考えられない。また、ほうろう用に適さない熱延及び冷延普通鋼板に両面または片面2回掛けほうろうが可能であるとの従来の技術常識もない。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明が対象とする普通鋼板とはJIS G 3131の熱間圧延軟鋼板及び鋼帶(SPHC, SPHD, SPHE)、JIS G 3141の冷間圧延鋼板及び鋼帶(SPCC, SPCD, SPCE)

及びJIS G 3303のよりき原板(SP-B等)等を含む普通鋼板及び鋼帶である。ほうろう用鋼板とはJIS G 3133のほうろう用脱炭鋼板及び鋼帶(SPP等)、JIS 規格にない熱間圧延ほうろう用鋼板及び鋼帶、鋳型鋳造のリムド、キャップド及びAlキルド鋼の軟鋼板及び鋼帶及び連続鋳造のAlキルド鋼を熱延後高温巻取して、スキンバスを行い一部ほうろう性を付与した鋼板及び鋼帶も含む。なお、これらの鋼板、鋼帶を本発明方法によりほうろう掛けを行うと従来のほうろう用鋼板と同様もしくはそれ以上の爪とび、泡及び密着性不良が少ないほうろうが得られる。

本発明にいう普通鋼板とは、広義には、爪とび、泡欠陥防止及び密着性不良対策が講ぜられていない鋼板を指す。上記普通鋼板の成分範囲はJIS 規格に表示されており、C:0.15%以下、Mn:0.60%以下、P:0.050%以下、S:0.050%以下で、更に、Cuは0.08%以下、Alは0.08%以下、Tiは0.12%以下とする。Cuは一般に0.08%超ではCu原因の表面疵が発生しやすくなり、更に

コスト高になるので、0.08%以下にした。またAlを0.08%以下にする理由は、元々Al脱酸の場合Al含有は不可避であり、目的にたいする影響を調査した結果、0.08%迄は特に悪影響はないが、0.08%超では経済的に問題が生じる。Tiを0.12%以下にする理由は上記のAlと同様にTi脱酸の他にN、Cと結合し、窒化物、炭化物とし、非時効性の他に加工性を向上させるために添加されるが、本発明のほうろう性に対する影響は0.12%迄は特に悪影響はないが、0.12%超ではコスト高になる。

次に、ほうろう用鋼板とは爪とびを防止するため、①酸化物系介在物の多い鋳型鋳造のキャップド鋼、連続鋳造の低Al、高酸素鋼、②炭化物、窒化物、硫化物の多いTiまたはAl-Tiキルド鋼、B-N-Alキルド鋼、③更に、高強度を確保するためPやその他の合金元素を少量添加したP添加Alキルド鋼、低合金鋼等でJIS G 3133のほうろう用脱炭鋼板及び鋼帶(SPP)及びキャップド鋼等の冷間圧延鋼板及び鋼帶はC:0.008%以下、Mn:

0.50%以下、P及びS : 0.040%以下で、更に、Cu : 0.08%以下、Al : 0.08%以下、Ti : 0.12%以下、B及びN : 0.02%以下を含有する事もある。Cを0.008%以下にしている理由はこれより高くすると1回掛けほうろうで泡が発生し易いためである。Cuを0.08%以下にする理由はこれを添加するとほうろう密着性が向上するためであるが、0.08%超ではその効果が飽和または減少し、且つ、コスト高になるため0.08%以下とした。Al、Tiは前記軟鋼板と同様の理由で添加している。更に、Tiは炭化物、窒化物、硫化物を鋼中に作り、爪とび防止のために添加している。Bも同様に炭窒化物を作るため、0.02%以下添加する事があり、0.02%超ではその効果が飽和し、且つ、コスト高になるため0.02%以下とした。

一方、上記ほうろう用鋼板の熱間圧延鋼板及び鋼帶はC : 0.10%以下、Mn : 0.60%以下、P : 0.100%以下、S : 0.050%以下で、更に、Cu : 0.08%以下、Al : 0.08%以下、Ti : 0.12%

以下、B及びN : 0.02%以下を含有する事もある。熱間圧延鋼板の用途は給湯機が多く、耐圧強度を確保するためCは0.10%以下、Pは0.100%以下とやや高めにしている。Cが0.10%超では泡が発生し易いが、高強度を確保するため、0.10%以下とした。Pは0.100%超にすると加工性が悪くなるので0.100%以下にした。他の成分については前記と同様の理由で添加されている。

一般にはほうろう用鋼板を用いる通常のほうろう製造工程では施釉後焼成する際、まず鋼板表面に酸化が起り、ついで、ほうろう釉薬が溶融し、酸化鉄がほうろう中に溶解し、焼成終了時に酸化鉄層が消滅して、ほうろう層と鋼板が密着する。その際、酸化鉄の過不足が密着に大きな影響を及ぼすと考えられる。しかし、適正な酸化鉄の厚みは不明であり、かつ、ほうろう釉薬のすきまや、加熱温度、昇温速度や雰囲気等が異なりそのコントロールは極めて難しい。

従って、安定した密着性を有するほうろうを作ることは困難であった。更に、ほうろう前処理を

簡略化すると良好なほうろうを作るのは極めて難しくなる。

そこで、本発明は、熱間圧延鋼板については表面酸化膜を除去した後、冷間圧延鋼板については、そのまま、表面をダルロールで調質圧延、ショット、放電加工等で粗面化する。

鋼板の表面粗度に関しては従来のほうろう用鋼板では R_{\max} で約6~20μmで十分である。本発明におけるほうろう用鋼板では従来の粗度でも十分であるが、普通鋼板の表面粗度の範囲は、

R_{\max} で6~60μmと従来よりやや粗い表面粗度範囲がほうろう品質をやや良好にする。ここで、表面粗度 R_{\max} は鋼板表裏L及びC方向の R_{\max} の平均値で表示することにする。

表面粗度が R_{\max} で6μm未満では、その上に酸化鉄皮膜を被覆してほうろう釉薬を施釉し、焼成すると、溶融した釉薬の表面張力で、釉引けが起こる。釉薬の鋼板へのアンカーリング効果をもたらせるためには、 R_{\max} で6μm以上の粗度が望ましい。

R_{\max} で60μm超にするためにはダルロールではロール表面の粗度調整が困難で、且つ、使用時のロール表面の摩耗が激しいので、ロール交換を頻繁に行う必要があり、コスト的に不利である。また、酸洗では長時間を要し、且つ、鋼板表面にスマット(汚れ)が大量に付着し、ほうろうに泡欠陥が発生しやすくなる。一方、上記 R_{\max} に相当する1インチ当たりのピーク数、PPIは約15~388ピーク/インチで、中心線平均粗さ R_a は約0.7~6.2μmである。

更に、ショットブラストでは鋼板表面粗さを粗くするのに適するが、 R_{\max} で60μm超にするにはショットの噴射圧を極めて高くする必要があり、設備及び電力消費の面でコスト高になり不利である。本発明は少なくともほうろう掛け前に鋼板の表面を十分清浄にした後、適正な厚みで、均一な酸化鉄層を生成させて、ほうろう前処理の酸洗・Ni処理又はNi処理を省略するのを特徴とするものである。

次に、酸化処理前に鋼板の脱脂、水洗を省略し

てもよい。この場合、鋼板表面のさび止め油の燃焼と酸化を行うため、さび止め油の引火点（55～210℃）以上で、酸化時間も少し長めに酸化する必要がある。一方、酸化処理前に鋼板を脱脂、水洗する場合は、後工程での酸化膜の密着性を高めるために表面に付着し、剥離し易い鉄粉や酸洗スマットを十分に落とす事が重要で通常の流水中浸漬でもよいが、2～10kg/cm²圧のスプレイ洗浄や湯洗などがより有効で、ほうろうの泡やスケール欠陥を防止できる。

本発明者等は、酸化鉄層の厚みを、酸化前後の重量測定と偏光解析装置で測定し、酸化鉄の厚みを求めた。また、低温度（570℃以下）での酸化鉄相は一般にFe₃O₄とFe₂O₃相からなると言わわれているが、Fe₃O₄相が主体と考え重量増加分をFe₃O₄の比重で割って上記厚みを得た。

その結果、酸化鉄層の厚みは50～1500Åの範囲が最適であることが判明した。

酸化鉄層の厚みを50～1500Åに限定した理由は50Å未満では酸化鉄層が薄すぎてほうろう密

着性が悪くなる。この原因は焼成時に鋼板とほうろう層の界面に酸化鉄の反応物、即ち珪酸鉄が僅かしかできていないからと考えられる。一方、酸化鉄層が1500Å超でも密着性が低下する。この原因は焼成時にはほうろう中に酸化鉄膜が完全に溶解せず、ほうろう層の鋼板の界面に未溶解の酸化鉄が残存しているためと推定される。

なお、鋼板の表面粗度は酸化鉄形成後でも粗度計、光学顕微鏡或いは電子顕微鏡により鋼板上または酸化鉄と界面との粗さを測定することができる。

上述のごとく鋼板及び鋼帶の表面にこれら酸化鉄層を形成させるには一般に、電気炉、熱風炉、赤外線炉、ガス炉、高周波炉、直接通電、レーザービーム等により酸化雰囲気中で酸化させる。酸化温度は50～700℃で数秒～数10分位で処理する。該処理の酸化は高温になるほど短時間で行う。弱酸化雰囲気で酸化させる場合は当然、高温度でかつ長時間で行うことが出来る。この他に焼純直後の冷却過程で酸化する方法等もある。

酸化膜の作用、効果は上述のごとくほうろう層の鋼板及び鋼帶への密着性の向上と爪とび等の表面欠陥も防止する。即ち、鋼板表面を酸化すると炭化物、窒化物、硫化物等が酸化され、ガス化し、鋼板表面の酸化膜中に泡原因となる成分（C, N, S等）が減少するので泡が極めて発生しにくい。また、爪とびの原因是鉄と軸薬中等の水分との反応で発生した水素によって生じるので鋼板表面を酸化鉄膜でマスクすればこの反応は起こらないと考えられる。これは介在物の少ない通常の熱延及び冷延普通鋼板では特に爪とびが発生しやすいので前記の酸化処理は極めて有効である。次に、本発明に従って処理した鋼板に2回掛けの下軸ほうろうを行う際、酸化鉄層の上層にさび止め油を塗油してもよい。その後、それらの上層にほうろう軸薬を施す、乾燥後焼成すると各種ほうろう特性が向上する。

上述した塗油の作用、効果はほうろう軸薬が焼成の昇温時に約500～600℃で軟化、溶融する迄の低温度で油が分解、燃焼し、軸薬中の水分、

酸素及び窒素を蒸発、除去することにより、前記爪とび及び泡の発生を減少または防止出来ると考えられる。また、鋼板を酸化後塗油すると防錆性が向上するので、酸化まで工程中で仕掛かった時等に塗油しておくとよい。

その際塗油量は片面当たり3.0g/m²以下が適正である。塗油量が片面当たり3.0g/m²超では焼成時に油の燃焼、分解ガスが大量に発生し、ほうろう膜が鋼板から浮上したり、剥離し易くなる。

なお、上記のさび止め油として、JISでNP-0～11及びNP-18～20の15種類に整理され、これらの中には通常、防錆油、潤滑油、機械油等と呼称しているものが含まれ、また、気化性さび止め剤も効果があると考えられる。これらのさび止め油の内、引火点が55～210℃のものを使用する。塗油は一般にはスプレイ、ロールコーラー、浸漬、フローコーラー、はけ塗り等で行う。長尺物ではスプレイで塗油後ロールで塗油量を均一にする。また、少量で均一に塗油する場合には静電塗装等がよい。

統いて、鋼板が圧延された段階からほうろう完成段階までの一連の工程をより具体的に説明する。

1) 先ず、熱延鋼板を対象とした場合、熱延鋼板表面をショット、塩酸または硫酸酸洗或いはスキンバスー酸洗、ショットー酸洗、酸洗ーショットまたは酸洗ースキンバスを行うことにより、スケールを完全に除去し且つ表面粗度を所望の値に調整する。また、冷延鋼板の場合スキンバス、ショットまたは酸洗或いはスキンバスー酸洗またはショットー酸洗で表面粗度を調整する。上記酸洗後中和、水洗時または上記処理後、脱脂、水洗時に鋼板表面を十分洗净し、ついで、乾燥する際本発明の特徴とする酸化鉄を形成させ、施釉ー乾燥ー焼成ー空冷する。その後、必要に応じて上釉を焼成する。

また、さび止め油を塗油する場合は施釉する前に酸化鉄膜上に塗油する。本発明において酸化された鋼板は白板、パネル等の平板のままで使用される場合は鋼板の成形は殆ど行われずに、曲げ加工程度で、ほうろう掛け工程に通される。

本発明に従ってほうろう掛けする鋼板表面の酸化鉄層の厚みは50~1500Åで、極めて薄く、鋼板との密着性はよく、曲げやプレス加工工程を行って各用途別の成形品に加工されるが、剥離しにくい。更に、酸化前に粗面化を行っているので、仮に、酸化鉄膜が剥離しても粗度の凸部のみで凹部は残存しており、それほど悪影響はない。

溶接部については溶接時の酸化鉄膜が薄い場合はそのままでもよいが、厚い場合は溶接後に前記粗面化を行うか、酸化鉄の表層部をサンドペーパー等で軽く落とした方がよい。

更に、ほうろう釉薬工程の具体的条件について説明する。

ほうろう釉薬は溶融後急冷、粉碎されたガラス質(フリット)に浮遊剤、着色剤、水を加えてボールミル等で約200メッシュ以下に微粉碎したもの(スリップ)で、これらの成分は、ほうろう釉薬成分ないしはその用途により異なり、更に、種々の添加物を加えることがある。

釉薬はスプレイ、浸漬、静電塗装、電気泳動法

2) 次に、熱延鋼板、冷延鋼板をプレス成形した後、前記1)の粗面化処理と十分な洗净をした後前記1)の酸化または酸素雰囲気炉で酸化を行い、次いで、前記1)と同じ工程でほうろう掛けを行う。

3) 更に、前記2)の工程で、粗面調整後酸化処理した後にプレス成形し、次いで脱脂、水洗時に十分洗净し、前記1)記載のほうろう掛けを行う。

4) 次に、熱延鋼板の場合、酸洗ーショットまたはスキンバスー酸洗等を行い、冷延鋼板の場合、スキンバス等で表面粗度を調整した後成形し、脱脂、水洗時に十分洗净した後乾燥(酸化も兼ねる)後、前記1)記載のほうろう掛けを行う。この場合、成形後酸化するので、例えば、スピニング加工でケトルを製造する場合に適する。

5) 最後に、冷延鋼板の場合、冷間圧延後酸洗、スキンバスまたはショット等で表面粗度を調整し、オープンコイル焼純または連続焼純を行った直後の冷却過程で本発明の酸化処理を行い、その後、成形、脱脂後、前記1)と同じ工程でほうろう掛けを行う。

等があり、鋼板の片面または両面に行う。施釉後、室温~100°C位で数10分乾燥し、約800~920°Cの炉で焼成するか、連続炉で乾燥、焼成、冷却を行う。2回掛けの場合、更に、上釉をほうろう掛けして、ほうろう成品に仕上げる。

本発明の方法では、製造されるほうろう成品は耐食性、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性、豊かな色彩等に優れ、ストーブ、レンジ、ボール、ポット、炊飯器、流し台、建築用パネル、白板等に用いられる。

(実施例1)

第1表の成分(重量%)の2.0mm厚みの熱延鋼板を塩酸酸洗した鋼板及び冷延鋼板を0.5~1.2%調質圧延またはショットブラスト後100×150mmに剪断し、脱脂後流水およびスプレイ等で十分洗净し、鋼板裏面の粗度をR_{max}で約6~61μmに調整後炉温が350,500及び700°Cの電気加熱炉中で2秒~4分間酸化し、その上に第2表の酸洗・無Ni処理の下釉を鋼板両面に約130μm施釉し、100°Cで30分間乾燥を行った後焼

成し、冷却後更に、上釉を鋼板両面に約130μm施釉し、100℃で30分間乾燥を行った後焼成した。

なお、比較品には、酸化処理を行わなかったもの及び酸化厚みが本発明以外のものを示す。

第1図には炉温350,500及び700℃中での鋼板表面の昇温曲線を示す。参考のため第3表の酸化条件で炉温350℃、挿入時間30秒は第1図で鋼板の表面温度が約90℃に達した後(図中×印)直ちに炉外に出し、大気中で空冷したものである。

第3表に両面下釉掛けで本発明を適用した例を示すが、ほうろう釉薬を施釉する前に50~1500Aの酸化鉄層を有する鋼板はほうろう特性が向上し、このままでも、ほうろう成品になる。

なお、上記下釉掛けの上に第1表に示す上釉を両面に130μm厚みを施釉し、100℃で30分間乾燥後焼成したほうろう成品は泡欠陥等もなく、密着性も良好であったが、比較品は泡、爪とび欠陥が多く、密着性も悪かった。

第1表 (wt%)

| 鋼種 | C | Mn | P | S | N | Ti | N | B | Cu | O |
|-----------|-------|------|-------|-------|------|------|--------|--------|------|--------|
| 1.SPHC | 0.06 | 0.26 | 0.011 | 0.009 | 0.04 | - | - | - | - | - |
| 2.Cap | 0.05 | 0.32 | 0.014 | 0.018 | - | - | 0.0016 | - | - | 0.0460 |
| 3.B-N-AIK | 0.03 | 0.37 | 0.005 | 0.009 | 0.04 | - | 0.0110 | 0.0061 | - | - |
| 4.P-AIK | 0.01 | 0.34 | 0.080 | 0.011 | 0.05 | - | 0.0036 | - | - | - |
| 5.SPCC | 0.04 | 0.21 | 0.021 | 0.013 | 0.03 | - | 0.0021 | - | - | - |
| 6.SPCB | 0.004 | 0.16 | 0.016 | 0.009 | 0.06 | 0.09 | 0.0027 | - | - | - |
| 7.Ti-AIK | 0.003 | 0.17 | 0.017 | 0.029 | 0.04 | 0.08 | 0.0030 | - | 0.03 | - |
| 8.H10 | 0.004 | 0.21 | 0.021 | 0.014 | - | - | 0.0018 | - | 0.03 | 0.0460 |
| 9.Cap | 0.002 | 0.21 | 0.021 | 0.014 | 0.01 | - | 0.0025 | - | - | 0.0620 |
| 10. | 0.04 | 0.22 | 0.012 | 0.011 | 0.03 | - | 0.0022 | - | - | - |

(注) 1)SPHC,SPCC及びSPCBは普通鋼板。2)Capはキャップド鋼板。3)B-N-AIKはB,N添加のアルミニウムキルド鋼板。4)Ti-AIKはチタンアルミニウムキルド鋼板。5)H10は連続鍛造の高強度鋼板。
6)No.10はAlキルド鋼に一部ほうろう性を付与したもの。

第2表

(wt%)

| 釉薬 | SiO ₂ | Na ₂ O + K ₂ O | B ₂ O ₃ | F ₂ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | 鋼板板厚 | 焼成条件 |
|--------------------------|------------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------------------|
| 酸洗・ Ni 釉 #21214 | 下釉 47 | 17 | 16 | 2 | 1 | 1 | 8 | 2.0 mm 0.8 mm | 870℃ × 7分 850℃ × 3分 |
| | 上釉 39 | 14 | 16 | 5 | 3 | 19 | 2 | 2.0 mm 0.8 mm | 830℃ × 6分40秒 830℃ × 2分40秒 |
| 酸洗・ Ni 釉 #21102 | 下釉 59 | 19 | 7 | — | 1 | 3 | — | 2.0 mm 0.8 mm | 870℃ × 7分 850℃ × 3分 |
| | 上釉 39 | 14 | 16 | 5 | 3 | 19 | 2 | 2.0 mm 0.8 mm | 830℃ × 6分40秒 830℃ × 2分40秒 |

(注) 釉薬Naのあるものは日本フェロー製。

第3表

| 区分 | 鋼種 | 鋼板粗度 R_{\max} (μ) | 酸化 炉温 ($^{\circ}\text{C}$) | 酸化 時間 (sec) | 電流 强度 (A) | 泡欠陥 箇数 (ヶ/ cm^2) | 爪とび 箇数 (ヶ/ cm^2) | 密着性 PEI | |
|------|----|---------------------------------|------------------------------------|-------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|------------|-----|
| | | | | | | | | (%) | (%) |
| 本発明品 | 1 | 7~61 | 500 | 6~240 | 80~1500 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 1 | " | 350 | 30~300 | 130~510 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 2 | 7~30 | 700 | 2~30 | 90~1030 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 3 | " | 500 | 10~180 | 120~1100 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 4 | " | 350 | 15~240 | 50~470 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 5 | 7~32 | 700 | 1~10 | 60~360 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 6 | " | 500 | 5~180 | 50~1380 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 7 | 7~29 | 350 | 20~180 | 55~310 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 8 | 6~29 | 700 | 2~20 | 70~970 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 9 | 7~30 | 500 | 5~120 | 60~900 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| 比較品 | 10 | " | 350 | 20~240 | 90~620 | ○ | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 1 | 7~61 | なし | なし | - | - | × | △~△ | △~△ |
| | 2 | 7~30 | - | - | - | - | × | ○~○ | ○~○ |
| | 3 | " | - | - | - | - | △~○ | △~○ | △~○ |
| | 4 | " | - | - | - | - | ○~○ | △~△ | △~△ |
| | 5 | 7~32 | - | - | - | - | × | △~△ | △~△ |
| | 6 | " | - | - | - | - | ○~○ | △~△ | △~△ |
| | 7 | 7~29 | - | - | - | - | ○~○ | ○~○ | ○~○ |
| | 8 | 6~29 | - | - | - | - | ○~○ | △~△ | △~△ |
| | 9 | 7~30 | - | - | - | - | ○~○ | △~△ | △~△ |
| 品 | 10 | " | - | - | - | - | ○~○ | △~△ | △~△ |
| | 1 | 7~61 | 700 | 200 | 54.900 | × | ○ | ○~○ | ○~○ |
| | 2 | 7~30 | 500 | 4 | 45 | △ | ○~○ | △~△ | △~△ |
| | 5 | 7~32 | 350 | 6 | 30 | △ | ○~○ | △~△ | △~△ |
| 品 | 7 | 7~29 | 700 | 60 | 2,100 | △ | ○~○ | △~△ | △~△ |

(注) (1) 泡欠陥
爪とび評点
符号 符号 評点 (ヶ/ cm^2)

| 符号 | PEI(X) | PEI評点 |
|----|------------|--------|
| ○ | 欠陥 0 | 90%以上 |
| △ | 0.007~0.03 | 70~89% |
| × | 0.04~0.13 | 50~69% |
| × | 0.14以上 | 49%以下 |

なお、上記下釉掛けの上に第1表に示す上釉を両面に130 μ の厚みに施釉し、100℃で30分間乾燥後焼成したほうろう成品は泡欠陥等もなく、密着性も良好であったが、比較品は泡、爪とび欠陥が多く、密着性も悪かった。

(実施例2)

第1表の成分(重量%)の2.0 μ 厚みの熱延鋼板を塩酸酸洗した鋼板及び冷延鋼板を0.5~1.2%調質圧延またはショットブラスト後100×150mmに剪断し、脱脂後流水およびスプレイ等で十分洗净し、鋼板裏裏面の粗度を R_{\max} で約6~61 μ に調整後炉温が350~700℃の電気加熱炉中で2秒~5分間酸化し、その上に第2表の酸洗・Ni処理の下釉を鋼板両面に約130 μ 施釉し、100℃で30分間乾燥を行った後焼成し、冷却後更に、上釉を鋼板両面に約130 μ 施釉し、100℃で30分間乾燥を行った後焼成した。

なお、比較品には、酸化処理を行わなかったもの及び酸化厚みが本発明以外のものを示す。

第4表から明らかなようにほうろう釉薬を施釉する前に50~1500Aの酸化鉄層を有する鋼板に酸洗・Ni処理釉を下釉掛けした成品は泡、爪とび欠陥が無く、密着性も良好であった。

これに反して、比較品は外観、密着性とも悪かった。

第4表

| 区分 鋼種 | 鋼板粗度 R_{max} (μm) | 酸洗 炉温 ($^{\circ}C$) | 酸化 時間 (sec) | 酸化層厚 (μm) | 条件 注入時間 (sec) | Ni処理 (A) | 泡欠陥 箇数 (ヶ/㎠) | 爪とび 箇数 (ヶ/㎠) | 密着性 PEI (%) |
|----------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | | | | | | | | | |
| 丸 | 1 7~61 | なし | 500 | 4~200 | 50~1450 | なし | ○ | ○ | ○ |
| | 3 7~55 | - | 400 | 6~200 | 60~1050 | - | ○ | ○ | ○ |
| 本 | 7 7~29 | - | 350 | 15~300 | 55~610 | - | ○ | ○ | ○ |
| | 8 6~29 | - | 700 | 2~15 | 90~700 | - | ○ | ○ | ○ |
| 丸 | 2 7~60 | - | 600 | 3~60 | 70~880 | 3分 | ○ | ○ | ○ |
| | 4 8~32 | - | 500 | 3~60 | 70~80 | 3分 | ○ | ○ | ○ |
| 明 | 5 8~32 | - | 500 | 5~120 | 60~1050 | 5分 | ○ | ○ | ○ |
| | 9 7~30 | - | 400 | 8~120 | 75~380 | 8分 | ○ | ○ | ○ |
| 品 | 10 7~29 | - | 400 | 10~30 | 140~650 | なし | ○ | ○ | ○ |
| | 3 7~29 | 5分 | 500 | 10~30 | 140~650 | なし | ○ | ○ | ○ |
| | 5 8~32 | 3分 | - | - | 130~620 | - | ○ | ○ | ○ |
| | 6 8~32 | 1分 | - | - | 130~620 | - | ○ | ○ | ○ |
| | 1 7~61 | なし | - | - | - | なし | × | △~○ | × |
| | 7 7~29 | - | - | - | - | △ | ○ | × | × |
| 比 | 8 6~29 | - | - | - | - | △ | ○ | ○ | × |
| | 2 7~60 | - | - | - | - | 3分 | ○ | ○ | ○ |
| | 4 8~32 | - | - | - | - | 3分 | △ | △~△ | △ |
| 較 | 9 7~30 | - | - | - | - | 5分 | △ | ○ | △ |
| | 10 7~29 | - | - | - | - | 8分 | △ | △~○ | △~△ |
| | 3 7~29 | 5分 | - | - | - | なし | ○ | △ | ○ |
| | 5 8~32 | 3分 | - | - | - | △~△ | ○ | ○ | ○ |
| | 6 8~32 | 1分 | - | - | - | △ | △~○ | ○ | ○ |
| | 1 7~61 | なし | 700 | 180 | 53,300 | なし | ○ | ○ | ○ |
| | 3 7~55 | 5分 | 500 | 2 | 40 | △ | ○ | ○ | ○ |
| | 5 8~32 | なし | 350 | 4 | 30 | △ | ○ | ○ | ○ |
| | 8 6~29 | - | 700 | 40 | 1,800 | なし | ○ | ○ | ○ |

(注) (1)泡欠陥
爪とび評点

| 符号 | 評 点 (ヶ/㎠) | PEI (%) | (2)密着性 PEI (%) | | |
|----|-----------------|---------|-------------------|------------|--------|
| | | | 符号 | PEI (%) | 評 点 |
| ○ | 欠陥 0 | ○ | ○ | 9.0%以上 | ○ |
| △ | 0.007 ~ 0.03 | △ | △ | 7.0 ~ 8.9% | △ |
| × | 0.04 ~ 0.13 | × | × | 5.0 ~ 6.9% | × |
| × | 0.14以上 | × | × | 4.9%以下 | × |

(実施例3)

第1表の成分(重量%)の2.0mm厚みの熱延鋼板を塩酸酸洗した鋼板及び冷延鋼板を0.5~1.2%調質圧延またはショットブロスト後100×150mmに剪断し、鋼板裏面の粗度を R_{max} で約6~61μmに調整後炉温が350~700℃の電気加熱炉中で2秒~3分20秒間酸化し、さび止め油を塗油量を変えてロールコーテーで均一に塗油した。その後、第2表の酸洗・無Ni処理及び酸洗・Ni処理の下軸を鋼板両面に約130μm施釉し、100℃で30分間乾燥を行った後焼成し、冷却後、更に、上軸を鋼板両面に約130μm施釉し100℃で30分間乾燥を行った後焼成した。

なお、比較品には、酸化処理を行わなかったもの及び酸化層厚みが厚いのに塗油量を多くした本発明以外のものを示す。

第5表から明らかなようにほうろう軸薬を施釉する前に50~1450Aの酸化鉄層を有し、塗油した鋼板に下軸掛けほうろうした成品は泡欠陥、爪とび欠陥が無く密着性も良好で、このままでも成

品になる性能を有している。更に、上軸を両面に130μmの厚みに施釉し、100℃で30分間乾燥後焼成したほうろう成品は外観及び密着性とも良好である。

これに反し、比較品は泡、爪とび及び軸引けが多く、密着性も悪い。

第5表

| 区分 | 鋼種 | 鋼板相度 R_{m} (mm) | 酸洗 時間 (sec) | 酸化 炉温 (°C) | 挿入時間 (sec) | 酸化等級 | 塗油量 (g/m ²) | 泡欠陥 (ヶ/㎠) | 密着性 PEI (%) | |
|-----|---------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|---------------|---------|----------------------------|--------------|----------------|----|
| | | | | | | | | | 初期 | 後期 |
| 1 | 1 鋼 3 鋼・無 4 鋼 | 20~60 | なし | 500 | 4~200 | 50~1450 | 0.3 | ○ | ○ | ○ |
| 3 | 5 鋼・無 7 鋼 | 15~60 | " | 400 | 6~200 | 60~1060 | 0.5 | ○ | ○ | ○ |
| 5 | 9 鋼 | 20~30 | " | 500 | 5~120 | 60~1050 | 1.4 | ○ | ○ | ○ |
| 7 | 7~30 | " | 350 | 15~300 | 55~610 | 1.1 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 9 | 7~30 | " | 700 | 2~40 | 65~1060 | 2.1 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 10 | 11 鋼 | 15~60 | なし | 600 | 3~60 | 70~880 | 0.4 | ○ | ○ | ○ |
| 11 | 11 鋼 | " | " | " | " | 70~840 | 1.0 | ○ | ○ | ○ |
| 12 | 11 鋼 | " | " | " | 10~30 | 130~620 | 1.8 | ○ | ○ | ○ |
| 13 | 11 鋼 | " | " | " | 2~15 | 90~700 | 1.7 | ○ | ○ | ○ |
| 14 | 11 鋼 | " | " | " | 8~120 | 75~380 | 2.7 | ○ | ○ | ○ |
| 15 | 11 鋼 | 15~30 | 5分 | 500 | 10 | 140 | 0.5 | ○ | ○ | ○ |
| 16 | 11 鋼 | 20~30 | 3分 | " | 10 | 130 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 17 | 11 鋼 | " | 1分 | " | 10 | 130 | 1.8 | ○ | ○ | ○ |
| 18 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 19 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 20 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 21 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 22 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 23 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 24 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 25 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 26 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 27 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 28 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 29 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 30 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 31 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 32 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 33 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 34 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 35 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 36 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 37 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 38 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 39 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 40 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 41 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 42 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 43 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 44 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 45 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 46 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 47 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 48 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 49 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 50 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 51 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 52 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 53 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 54 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 55 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 56 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 57 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 58 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 59 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 60 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 61 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 62 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 63 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 64 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 65 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 66 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 67 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 68 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 69 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 70 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 71 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 72 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 73 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 74 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 75 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 76 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 77 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 78 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 79 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 80 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 81 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 82 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 83 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 84 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 85 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 86 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 87 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 88 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 89 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 90 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 91 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 92 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 93 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 94 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 95 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 96 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 97 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 98 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 99 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 100 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 101 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 102 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 103 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 104 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 105 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 106 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 107 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 108 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 109 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 110 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 111 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 112 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 113 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 114 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 115 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 116 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 117 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 118 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 119 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 120 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 121 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 122 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 123 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 124 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 125 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 126 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 127 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 128 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 129 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 130 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 131 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 132 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 133 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 134 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 135 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 136 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 137 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 138 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 139 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 140 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 141 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 142 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 143 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 144 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 145 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 146 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 147 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 148 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 149 | 11 鋼 | " | " | " | " | — | — | ○ | ○ | ○ |
| 1 | | | | | | | | | | |

手 続 補 正 書 (自発)

昭和63年11月17日

特許庁長官 吉田文毅殿



1. 事件の表示

昭和63年特許願第148020号

2. 発明の名称

ほうろうの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区大手町二丁目6番3号

(665) 新日本製鐵株式會社

代表者 齋藤裕

4. 代理人 №100

東京都千代田区丸の内二丁目4番1号

九ノ内ビルディング374区 TEL 201-4818

弁理士 (6480) 大関和夫

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容



- (1) 明細書 18 頁 13 行 「塩酸酸洗した鋼板及び」
の後に「0.8mm厚みの」を挿入する。
- (2) 同 20 頁 第 1 表を別紙の通り補正する。
- (3) 同 22 頁 第 3 表を別紙の通り補正する。
- (4) 同 23 頁 3 行 「塩酸酸洗した鋼板及び」の後
に「0.8mm厚みの」を挿入する。
- (5) 同 26 頁 3 行 「塩酸酸洗した鋼板及び」の後
に「0.8mm厚みの」を挿入する。
- (6) 同 28 頁 第 5 表を別紙の通り補正する。

第 1 表 (wt%)

| 鋼種 | | C | Mn | P | S | Al | Ti | N | B | Cu | O |
|------|-----------|-------|------|-------|-------|------|------|--------|--------|------|--------|
| 熱延鋼板 | 1.SPHC | 0.06 | 0.26 | 0.011 | 0.009 | 0.04 | — | — | — | — | — |
| | 2.Cap | 0.05 | 0.32 | 0.014 | 0.018 | — | — | 0.0016 | — | — | 0.0460 |
| | 3.B-N-AIK | 0.03 | 0.37 | 0.005 | 0.009 | 0.04 | — | 0.0110 | 0.0061 | — | — |
| | 4.P-AIK | 0.01 | 0.34 | 0.080 | 0.011 | 0.05 | — | 0.0036 | — | — | — |
| 冷延鋼板 | 5.SPCC | 0.04 | 0.21 | 0.021 | 0.013 | 0.03 | — | 0.0021 | — | — | — |
| | 6.SPCE | 0.004 | 0.16 | 0.016 | 0.009 | 0.06 | 0.09 | 0.0027 | — | — | — |
| | 7.Ti-AIK | 0.003 | 0.17 | 0.017 | 0.029 | 0.04 | 0.08 | 0.0030 | — | 0.03 | — |
| | 8.HiO | 0.004 | 0.21 | 0.021 | 0.014 | — | — | 0.0018 | — | 0.03 | 0.0460 |
| | 9.Cap | 0.002 | 0.21 | 0.021 | 0.014 | 0.01 | — | 0.0025 | — | — | 0.0620 |
| | 10.AIK | 0.04 | 0.22 | 0.012 | 0.011 | 0.03 | — | 0.0022 | — | — | — |

(注) 1)SPHC, SPCC 及び SPCE は普通鋼板。 2) Cap はキャップド鋼板。 3) B-N-AIK はB, N 添加のアルミキルド鋼板。 4) Ti-AIK はチタンアルミキルド鋼板。 5) HiO は連続鋳造の高酸素鋼板。
6) No. 10 はAlキルド鋼に一部ほうろう性を付与したもの。

第 3 表

| 区分 | 鋼種 | 鉄板粗度 R_{max} (mm) | 酸洗 | 酸洗 温度 (°C) | 酸洗 時間 (sec) | 酸化 炉温 (°C) | 酸化 時間 (sec) | 塗油量 (g/cm ²) | 泡欠陥 個数 (ヶ/cm ²) | 爪とび 個数 (ヶ/cm ²) | 密着性 PEI (%) |
|-------------|----------|----------------------------------|-------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | | | | | |
| 免 明 品 | 1 鋼 | 20~60 | なし | 500 | 4~200 | 50~1450 | 0.3 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 3 洗 輪 | 15~60 | ~ | 400 | 6~200 | 60~1060 | 0.5 | ○ | ○ | ○ | ○~ |
| | 5 無 輪 | 20~30 | ~ | 500 | 5~120 | 60~1050 | 1.4 | ○ | ○ | ○ | ○~ |
| | 7 | 15~30 | ~ | 350 | 15~300 | 55~610 | 1.1 | ○ | ○ | ○ | ○~ |
| | 9 | 7~30 | ~ | 700 | 2~40 | 65~1060 | 2.1 | ○ | ○ | ○ | ○~ |
| | 2 鋼 | 15~60 | なし | 600 | 3~60 | 70~880 | 0.4 | ○ | ○ | ○ | ○~ |
| | 4 酸 | ~ | ~ | ~ | ~ | 70~840 | 1.0 | ○ | ○ | ○ | ○~ |
| | 6 洗 | ~ | ~ | ~ | 10~30 | 130~620 | 1.8 | ○ | ○ | ○ | ○~ |
| | 8 輪 | ~ | ~ | 700 | 2~15 | 90~700 | 1.7 | ○ | ○ | ○ | ○~ |
| | 10 N1 | ~ | ~ | 400 | 8~120 | 75~380 | 2.7 | ○ | ○ | ○ | ○~ |
| 比 較 品 | 3 鋼 | 15~30 | 5分 | 500 | 10 | 140 | 0.5 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 5 洗 | 20~30 | 3分 | ~ | 10 | 130 | 1.1 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 6 輪 | ~ | 1分 | ~ | 10 | 130 | 1.8 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 1 鋼 | 20~60 | なし | ~ | ~ | ~ | ~ | ○ | ○ | ○ | ○~○ |
| | 7 洗 N1 | 15~50 | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ○ | ○ | ○ | △~○ |
| | 8 輪 | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ○ | ○ | ○ | △~△ |
| | 2 酸 | 15~50 | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ○ | ○ | ○ | △~△ |
| | 4 洗 | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ○ | ○ | ○ | △~△ |
| | 9 N1 | 7~30 | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ○ | ○ | ○ | △~△ |
| | 10 N1 | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ○ | ○ | ○ | △~△ |
| 品 | 3 | 15~30 | 5分 | ~ | ~ | ~ | ~ | ○ | ○ | ○ | △~△ |
| | 5 | ~ | 20~30 | 3分 | ~ | ~ | ~ | ○ | ○ | ○ | △~△ |
| | 6 | ~ | ~ | 1分 | ~ | ~ | ~ | ○ | ○ | ○ | △~△ |
| | 1 鋼 | 20~60 | なし | 700 | 180 | 53,300 | 5.0 | ○ | ○ | ○ | △~△ |
| | 3 洗 | 15~30 | 5分 | 500 | 2 | 40 | 4.9 | ○ | ○ | ○ | △~△ |
| | 5 輪 | ~ | 20~30 | なし | 350 | 4 | 30 | 5.1 | ○ | ○ | △~△ |
| | 8 解 | 15~30 | ~ | 700 | 40 | 1,800 | 5.0 | ○ | ○ | ○ | △~△ |

(注) (1) 泡欠陥
爪とび
評定符號
○ 欠陥 0
△ 0.007~0.03
× 0.04~0.13
× 0.14以上

(2) 密着性
PEI (%)
○ 9.0%以上
○ 7.0~8.9%
△ 5.0~6.9%
× 4.9%以下

| 区分 | 鋼種 | 鉄板粗度 R_{max} (mm) | 酸洗 | 酸洗 温度 (°C) | 酸洗 時間 (sec) | 酸化 炉温 (°C) | 酸化 時間 (sec) | 塗油量 (g/cm ²) | 泡欠陥 個数 (ヶ/cm ²) | 爪とび 個数 (ヶ/cm ²) | 密着性 PEI (%) |
|-------------|-----|----------------------------------|-----|------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | | | | | |
| 免 明 品 | 1 本 | 1 本 | 1 本 | 1 本 | 1 本 | 1 本 | 1 本 | 1 本 | 1 本 | 1 本 | 1 本 |
| | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 7 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | 9 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 11 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| | 13 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | 15 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 17 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| | 19 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 比 較 品 | 1 本 | 2 本 | 3 本 | 4 本 | 5 本 | 6 本 | 7 本 | 8 本 | 9 本 | 10 本 | 11 本 |
| | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
| | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
| | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
| | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |

(2) (1) 泡欠陥
爪とび
評定符號
○ 欠陥 0
△ 0.007~0.03
× 0.04~0.13
× 0.14以上

(2) 密着性
PEI (%)
○ 9.0%以上
○ 7.0~8.9%
△ 5.0~6.9%
× 4.9%以下

DERWENT-ACC-NO: 1999-306438
DERWENT-WEEK: 199929
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coated metal sheets with irregular appearance, stain resistance, scratch resistance, and blocking resistance - used as building materials and in automobiles, household appliances and fixtures

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON STEEL CORP[YAWA]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0268888 (October 1, 1997)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|----------------|----------|-------|-------------|
| JP 11104557 A | April 20, 1999 | N/A | 008 | B05D 007/14 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|-------------|-----------------|----------------|-----------------|
| JP11104557A | N/A | 1997JP-0268888 | October 1, 1997 |

INT-CL (IPC): B05D007/14; B05D007/24 ; B32B027/36

ABSTRACTED-PUB-NO: JP11104557A

BASIC-ABSTRACT: Coated metal sheets with irregular appearance, stain resistance, scratch resistance, and blocking resistance have a coating material composition containing thermosetting resins, amino resins having surface free energy lower than that of the thermosetting resins, and resin beads which melt at the time of burning and do not dissolve in the coating materials are applied to at least one side of metal sheets and burnt to form coat layers.

USE - The coated metal sheets can be used as building materials and in automobiles, household appliances, and fixtures.

ADVANTAGE - The coated metal sheets have smooth irregular appearance, stain resistance, scratch resistance, and blocking resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

COATING METAL SHEET IRREGULAR APPEAR STAIN RESISTANCE SCRATCH RESISTANCE BLOCK RESISTANCE BUILD MATERIAL AUTOMOBILE HOUSEHOLD APPLIANCE FIX

DERWENT-CLASS: A23 A82 M13 P42 P73

CPI-CODES: A12-B04; M13-H05;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; H0328 ; P0839*R F41 D01 D63 ; M9999 M2108 M2095 ; L9999 L2391
; L9999 L2108 L2095

Polymer Index [1.2]

018 ; P0259*R P0226 D01 ; M9999 M2108 M2095 ; L9999 L2391 ; L9999
L2108 L2095

Polymer Index [1.3]

018 ; ND01 ; Q9999 Q7114*R ; Q9999 Q6826*R ; Q9999 Q9234 Q9212 ;
Q9999 Q7681*R ; Q9999 Q6837 Q6826 ; K9676*R ; K9712 K9676 ; K9552
K9483 ; K9778 K9745 ; B9999 B5276*R ; B9999 B5389 B5276 ; B9999
B5685 B5276 ; B9999 B5390 B5276 ; B9999 B3816 B3747 ; B9999 B3485*R
B3372

Polymer Index [2.1]

CLIPPEDIMAGE= JP411104557A

PAT-NO: JP411104557A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11104557 A

TITLE: COATED METALLIC SHEET HAVING RUGGED APPEARANCE AND HAVING EXCELLENT CONTAMINATION RESISTANCE, FLAWING RESISTANCE AND BLOCKING RESISTANCE

PUBN-DATE: April 20, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
KANAI, HIROSHI
KIMATA, YOSHIO
INADA, KENJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------------|---------|
| NIPPON STEEL CORP | N/A |

APPL-NO: JP09268888

APPL-DATE: October 1, 1997

INT-CL (IPC): B05D007/14;B05D007/24 ;B32B027/36

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop appearance having ruggedness by providing at least one surface of a metallic sheet with a coating layer formed by applying a coating material compsn. contg. a thermosetting resin, an amino resin having the surface free energy lower than that of the thermosetting resin and resin heads which melt at the time of baking and coating film and do not dissolve into the coating material on the metallic sheet and baking the coating.

SOLUTION: For example, a steel sheet, such as cold rolled steel sheet, or an aluminum sheet, etc., are used as the metallic sheet. The metallic sheet is subjected to a pretreatment at need. A primer coating film layer is then formed thereon at need. Finally, the coating layer (finish coating film layer) is formed by the coating which develops the smooth rugged appearance exposed on the surface. The coating material to be used contains the thermosetting resin, such as polyester resin, the amino resin, such as melamine resin, having the surface free energy lower than that of the thermosetting resin and the resin beads which melt in the baking process of the coating film and do not dissolve into the coating material in which the resin beads are incorporated. This coating material is applied on the metallic sheet and is cured and dried in a hot stove, etc., by which the finish coating film layer is formed.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-104557

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 5 D 7/14

B 0 5 D 7/14

Z

7/24

3 0 2

7/24

3 0 2 V

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願平9-268888

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(22)出願日 平成9年(1997)10月1日

(72)発明者 金井 洋

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

(72)発明者 木全 芳夫

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 稲田 實治

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

(74)代理人 弁理士 埼名 順 (外1名)

(54)【発明の名称】 凹凸外観を持つ耐汚染性、耐傷つき性、耐ブロッキング性に優れた塗装金属板

(57)【要約】

【課題】 意匠性を付与し、かつ耐汚染性、耐傷つき性、耐ブロッキング性を改善する目的で、滑らかな凹凸のある外観を持つ塗装金属板を提供する。

【解決手段】 金属板の少なくとも片面に、熱硬化性樹脂とその熱硬化性樹脂よりも表面自由エネルギーの低いアミノ樹脂と、塗膜焼き付け時には溶融し、かつ塗料には溶解しない樹脂ビーズとを含む塗料組成物を塗布、焼き付けた被覆層を設ける。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板の少なくとも片面に、熱硬化性樹脂とその熱硬化性樹脂よりも表面自由エネルギーの低いアミノ樹脂と、塗膜焼き付け時には溶融し、かつ塗料には溶解しない樹脂ビーズとを含む塗料組成物を塗布、焼き付けた被覆層を設けたことを特徴とする凹凸外観を持つ耐汚染性、耐傷つき性、耐ブロッキング性に優れた塗装金属板。

【請求項2】 樹脂ビーズが結晶性を持つポリエステルビーズであることを特徴とする請求項1に記載の塗装金属板。

【請求項3】 熱硬化性樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の塗装金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建材用、自動車用、家電・器物用等に用いられる、凹凸のある外観を持つ耐汚染性に優れた塗装金属板およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属板への塗装は、従来金属板を成形加工した後に行われていた。このいわゆるポストコートの塗装は、エアスプレー、エアレススプレー、静電塗装、或いはこれらの組み合わせ技術で行われ、乾燥後の外観は、滑らかな凹凸のあるユズ肌状外観となる。この凹凸のある外観を持つ塗装金属板を提供する技術として特願平9-98573号、特願平9-28135号等が提案されている。一方、近年、公害問題の解決、塗装スペースの有効活用、コストダウン等の観点から、あらかじめ金属板に被覆層を設けた塗装金属板が広く用いられるようになっている。塗装金属板は、ロールコーティングやカーテンコーティングで塗装され、その表面は平滑であり、美麗な外観を呈している。塗装金属板には加工性の他、耐汚染性が要求されることが多く、特開平2-269168号公報にあるように、特定の樹脂や触媒の組み合わせで耐汚染性を向上させる方法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】塗装金属板の用途が広がり、また需要量が増えるに従って、問題点も見られるようになってきた。その一つは、塗膜の傷つき性である。平滑な塗装金属板の塗膜は、凹凸のあるユズ肌外観のポストコートの塗膜に比べて小さな傷でも目立ちやすいという欠点がある。製造時、輸送時、加工成形時の傷のいずれも、凹凸のある外観のほうが目立ちにくい。また、塗装後の金属板を積み重ねて放置しておいたときに生じるプレッシャーマークも、平滑な塗装金属板の塗膜で目立ちやすいことが多い。更に、塗装金属板の適用部位によっては、むしろ周辺のポストコートされた金属板との調和が要求される場合もある。これらの外観の他

に、耐汚染性、耐傷つき性、耐ブロッキング性への要求レベルは厳しくなっており、これらを両立する技術が求められている。本発明は、上述の問題点を解決するため、凹凸のある外観を持つ耐汚染性、耐傷つき性、耐ブロッキング性に優れた塗装金属板とそれを効率よく製造する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、凹凸外観を持つ耐汚染性に優れた塗装金属板及びその製造方法であって、金属板の少なくとも片面に、熱硬化性樹脂とその熱硬化性樹脂よりも表面自由エネルギーの低いアミノ樹脂と、塗膜焼き付け時には溶融し、かつ塗料には溶解しない樹脂ビーズとを含む塗料組成物を塗布、焼き付けた被覆層を設けたことを特徴とする凹凸外観を持つ耐汚染性、耐傷つき性、耐ブロッキング性に優れた塗装金属板およびその製造方法を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、焼き付け時の熱で溶融する樹脂ビーズを熱硬化性樹脂をアミノ樹脂で架橋する塗膜に混合することによって凹凸のある外観を発現させるとともに、塗膜表面にアミノ樹脂の濃化層を形成し、このアミノ樹脂の濃化層の自己縮合反応による塗膜表面の収縮によって凹凸外観をより滑らかにするとともに、耐汚染性を付与することに特徴がある。熱硬化性樹脂としては、アミノ樹脂と架橋反応を起こすことのできる公知の樹脂が使用可能であり、たとえば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、あるいはこれらの混合物や共重合物が使用できる。特にポリエステル樹脂を用いると、加工性に優れた塗膜が得られる。

【0006】樹脂ビーズは、塗膜の焼き付け過程で溶融することが必須である。溶融しないと、凹凸が滑らかでなく、ゴツゴツした感じとなる。通常の塗装金属板の焼き付け板温は180°Cから250°Cである。従ってポリエステルビーズの融点または変異点は180°C以下であることが望ましい。また、常温では塗料中で固体である必要があり、ビーズが含有される塗料に溶解しないことが必要である。塗料に溶解すると、凹凸は形成されない。また、塗料中で液体であると、塗料の攪拌等によつて凝集して大きな塊となりて塗料中に存在するため、凹凸が均一に形成されなくなる。焼き付け時に形成される凹凸を滑らかにするためには、このビーズの融点または変異点は60~180°Cであることが望ましい。

融点または変異点が60°C以下のビーズでは、凹凸を生じにくい。粒径は特に限定されないが、平均粒径が10μmから80μmであることが望ましい。10μm以下では凹凸が形成されにくく、80μm以上では凹凸に滑らかさがなくなる。また、溶融時にも塗料の他の成分と相溶しないことが凹凸の形成のために必要である。

【0007】樹脂ビーズとしては、公知のものが使用で

き、たとえば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ブチラール樹脂、あるいはこれらの混合物や共重合物が使用できる。熱硬化性樹脂としては、ポリエステル樹脂が望ましいことを前述したが、樹脂ビーズとしてもポリエステルビーズを用いると、ビーズと熱硬化性樹脂の密着性に優れるので望ましい。樹脂ビーズの配合量は特に限定されず、必要な外観と性能、コスト等を勘案して決定すればよい。望ましい配合量は、塗膜の固形分に対して0.5～3.0重量%である。アミノ樹脂の塗膜表面への濃化がないときに比べてより少ない量の樹脂ビーズの添加でも、凹凸外観がきれいに形成できる。樹脂ビーズが結晶性を持つと、理由は不明であるが、特に滑らかな凹凸外観が形成しやすい。樹脂ビーズの配合量が、0.2%よりも少ないと、凹凸が形成されにくくなり、耐傷つき性や耐ブロッキング性がやや悪くなる。配合量が3.0%を越えると、やや凹凸に滑らかさがなくなり、ゴツゴツした外観となる。

【0008】アミノ樹脂として、表面自由エネルギーが熱硬化性樹脂よりも小さいものを用いる。そうすることで、焼き付け過程で塗膜表面にアミノ樹脂が選択的に配向し、塗膜表面のアミノ樹脂濃度が高くなる。このアミノ樹脂層は焼き付け過程で反応（自己縮合反応と熱硬化性樹脂との反応）することで、縮合生成物を系外に放出し体積が収縮する。この体積収縮によって、凹凸の形成が促進され、かつ凹凸が滑らかになることがわかった。また、アミノ樹脂の塗膜表面の濃度が高くなることによって耐汚染性も向上する。アミノ樹脂と熱硬化性樹脂の表面自由エネルギーは、それぞれの樹脂（熱硬化性樹脂、アミノ樹脂）を200°Cで加熱乾燥させて作成した塗膜表面の水の接触角のデータから、次の式を用いて計算できる。

$$rc = 73 \times (1 + \cos \theta)^2 \div 4$$

θ ：水の接触角、 rc ：塗膜の表面自由エネルギー

【0009】アミノ樹脂や熱硬化性樹脂を何種類か混合して使用する場合には、各アミノ樹脂と各熱硬化性樹脂の組み合わせの内の少なくとも1つの組み合わせにおいて、アミノ樹脂の表面自由エネルギーが熱硬化性樹脂の表面自由エネルギーよりも小さければ良い。アミノ樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアニン樹脂等が使用できる。アミノ樹脂は、熱硬化性樹脂よりも表面自由エネルギーの低いものを選択する。あるいは、アミノ樹脂よりも表面自由エネルギーの高い熱硬化性樹脂を選択すればよい。

【0010】熱硬化性樹脂とアミノ樹脂の配合量は、必要な性能やコスト等を勘案して決定すればよく、特に限定されない。特に、熱硬化性樹脂とアミノ樹脂の固形分重量比が、9.0/5～6.0/4.0の範囲にあることが望ましい。9.5/5よりもアミノ樹脂の配合量が少ない場合には、硬度が不足し、6.0/4.0よりもアミノ樹脂の

配合量が多いときには加工性が低下しやすい。いくつかのアミノ樹脂を併用してもよいし、他に、イソシアネート樹脂、エポキシ樹脂等の他の樹脂を架橋剤として併用してもよい。この場合、少なくとも1種類のアミノ樹脂の表面自由エネルギーが、熱硬化性樹脂のそれよりも小さいことが必要である。なお、架橋剤としてイソシアネート樹脂を使用する場合には、架橋剤の量が前述した6.0/4.0よりも多くても、加工性等が維持できることもあることを特記する。

- 10 【0011】金属板としては、たとえば鋼板、アルミ板、ステンレス板、チタン板、銅板等が使用できる。このうち鋼板の例として、冷延鋼板、熱延鋼板、亜鉛めっき鋼板、合金化亜鉛めっき鋼板、亜鉛一鉄合金めっき鋼板、亜鉛一アルミ合金めっき鋼板、アルミめっき鋼板、クロムめっき鋼板、ニッケルめっき鋼板、亜鉛ニッケル合金めっき鋼板、すずめっき鋼板等が挙げられる。次いで金属板には必要に応じて前処理を施すことができる。前処理としては、水洗、湯洗、酸洗、アルカリ脱脂、研削、研磨、クロメート処理、リン酸亜鉛処理、複合酸化皮膜処理等があり、これらを単独または組み合わせて塗装前処理を行う。塗装前処理の条件は適宜選択すればよい。

- 20 【0012】次いで必要に応じて、下塗り塗料を金属板上に塗布し、硬化乾燥させることにより下塗り塗膜層を形成することができる。下塗り塗料としては、種類は特に限定されないが、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、アクリル樹脂系等があり、これをロールコーナー、カーテンフローコーナー、ローラーカーテンコーナー、静電塗装機、ハケ、ブレードコーナー、ダイコーナー等で必要な膜厚になるように塗装し、次いで常温放置あるいは熱風炉、誘導加熱炉、近赤外線炉、遠赤外線炉、エネルギー線硬化炉等で硬化乾燥することによって下塗り塗膜層が得られる。下塗り塗膜層には必要に応じて公知の顔料や添加剤を加えることができる。膜厚は任意であるが、塗装金属板においては1～3.0 μm程度、特に2～1.2 μmの乾燥膜厚が一般的である。乾燥条件は塗料の内容と得たい性能に応じて適宜選択すればよいが、熱風炉や誘導加熱炉、近赤外線炉等で最高到達板温150～240°C、到達時間1.0～2.0秒程度の条件が一般的である。下塗り塗膜層はなくともよいし、1層であっても、多層であっても差し支えない。

- 40 【0013】最後に、表面に出る滑らかな凹凸外観を発現する塗料によって被覆層（上塗り塗膜層）を形成する。塗料内容の詳細はすでに述べた通りである。この塗料を、ロールコーナー、カーテンフローコーナー、ローラーカーテンコーナー、静電塗装機、ハケ、ブレードコーナー、ダイコーナー等で必要な膜厚になるように塗装し、次いで熱風炉、誘導加熱炉、近赤外線炉、遠赤外線炉等で、樹脂ビーズの軟化点以上の温度で硬化乾燥する

ことによって（樹脂ビーズは焼き付け過程で溶融状態となる）上塗り塗膜層を形成する。塗膜層の厚みは特に限定されるものではないが、乾燥膜厚として5~40μmで製造するのが一般的である。

【0014】塗料の色は特に限定されない。クリアーでもよい。また、下塗り、上塗り塗料ともに必要に応じて消泡剤、レベリング剤等の添加剤や、体质顔料、着色顔料、防錆顔料等の公知の顔料、キシレン、シクロヘキサン、ソルベッソ150、ブチルセロソルブ等の公知の溶剤等を加えることができる。また、ポリエスチル樹脂やメラミン樹脂が水系樹脂の場合には、水やブチルセロソルブ等の水に混ざる溶剤を加えることが可能である。塗膜表面の光沢を、シリカやウイスカ等の顔料や添加剤等を加えて調整してもよい。また、この滑らかな凹凸を持つ塗膜の上にさらに、塗膜を塗り重ねることも可能である。たとえば、クリアー塗膜を塗り重ねて光沢の向上をはかる、保護層とする、別の機能を付与する等が考えられる。また、色のついたエナメル塗膜を塗り重ねても良い。また、滑らかな凹凸を持つ塗膜を重ねて形成してもよい。

【0015】なお、本発明は、これまでに提案されている樹脂ビーズによる凹凸外観の形成技術に比べて、ビーズの配合量が少なくて、凹凸外観が形成しやすいうことも特徴である。樹脂ビーズが配合されると、ロールコーラーで塗布したときに、塗膜に線状の欠陥が発生しやすくなり、また、カーテンコーラーで塗布したときにも、*

表1 使用したポリエスチル樹脂の内容

| 樹脂名 | 略号 | 数平均分子量 | ガラス転移点°C | 水酸基価mgKOH/g | 表面エネルギーdyn/cm |
|-----------|----|--------|----------|-------------|---------------|
| ポリエスチル樹脂1 | P1 | 18000 | 11 | 8 | 36 |
| ポリエスチル樹脂2 | P2 | 14000 | 17 | 14 | 38 |
| ポリエスチル樹脂3 | P3 | 8000 | 30 | 28 | 37 |

【0018】

※※【表2】

* ブツのような欠陥や泡による欠陥が発生しやすくなるため、樹脂ビーズの配合量は極力少なくすることが求められており、この要求に応えられる技術である。

【0016】

【実施例】本発明の塗装金属板の実施例を説明する。厚み0.6mmの溶融亜鉛めっき鋼板に塗装前処理用の塗布型クロメート処理を施し(Crとして50mg/m²の付着量)、下塗りとして市販のポリエスチル樹脂系プライマー塗料(日本ペイント製P185)を乾燥膜厚が15μmとなるようにロールコーラーで塗布したのち、高周波誘導加熱炉で最高到達板温215°Cとなるように焼き付けた。使用した上塗り塗料の内容は以下の通りである。樹脂として表1に示す高分子ポリエスチル樹脂を用いた。メラミン樹脂として、表2に示すものを用いた。ポリエスチル樹脂とメラミン樹脂の配合比は表4に示す通りである。顔料としてチタン白を用い、顔料重量濃度が4.8%となるように塗料を調合した。触媒は必要に応じてドデシルベンゼンスルフォン酸を、樹脂固形分に対して1%加えた。塗料の内容は表3にまとめた。ついで20 表4の塗料をプライマーを塗布・焼き付けしてある鋼板上に、ロールコーラーで塗布し、高周波誘導加熱炉で最高到達板温230°Cとなるように焼き付けた。上塗り塗膜の乾燥膜厚は15μmとした。得られた塗装鋼板の表面の光沢は約80~85であった。

【0017】

【表1】

表2 使用したブチル化メラミン樹脂

| 樹脂名 | 略号 | 種類 | 製造会社 | 表面エネルギー |
|--------------------|----|----------------------|----------------|------------|
| スーパーべッカミン J-820 | B1 | ブチル化 メラミン 樹脂 | 大日本インキ 化学工業 | 29 dyne/cm |
| ユーバン225 | B2 | ブチル化 メラミン 樹脂 | 三井東圧 化学 | 28 dyne/cm |
| スマーマル40S | M | メチル化 メラミン 樹脂 | 住友化学 | 42 dyne/cm |
| サイメル370 | R | メチロール 型メラミン 樹脂 | 三井サイ テック | 65 dyne/cm |

【0019】

【表3】

表3 使用した樹脂ビーズ(ポリエステル樹脂)

| 樹脂名 | 略号 | 融点℃ | 平均粒径μm |
|------|----|-----|--------|
| ビーズ1 | 1 | 60 | 40 |
| ビーズ2 | 2 | 110 | 40 |
| ビーズ3 | 3 | 180 | 40 |
| ビーズ4 | 4 | 200 | 40 |
| ビーズ5 | 5 | 110 | 5 |
| ビーズ6 | 6 | 110 | 10 |
| ビーズ7 | 7 | 110 | 80 |
| ビーズ8 | 8 | 110 | 100 |

*【0020】

【表4】

20

30

*

表4 塗料組成とプレコート鋼板の性能

| No. | 樹脂 | 樹脂ビーズ配合比 | 樹脂ビーズ配合量% | 凹凸外観評点 | | | | コメンント | | | |
|-----|----|----------|------------|--------|------|-----|-------------|----------|------|------|------|
| | | | | 加工性 | 耐汚染性 | 耐熱性 | 耐水性 | 耐ブロックシグ性 | 耐溶剤性 | 耐外変化 | 機械強度 |
| 1 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | - | 0 | X | (凹凸なし) | 0 | 4 | X | X |
| 2 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 2 | 0.5 | O△ | (凹凸なし) | 0 | 4 | O△ | O△ |
| 3 | P1 | R | 70/30 | 2 | 0.5 | X | (凹凸なし) | 0 | 1 | X | X |
| 4 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 2 | 0.8 | O | (凹凸なし) | 0 | 4 | O | O |
| 5 | P1 | R | 70/30 | 2 | 0.8 | X | (凹凸なし) | 0 | 1 | X | X |
| 6 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 2 | 1 | ◎ | | 0 | 4 | O | O |
| 7 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 2 | 30 | ◎ | | 1 | 4 | O | O |
| 8 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 2 | 40 | O | (滑らかさがやや劣る) | 2 | 4 | O | O |
| 9 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 2 | 10 | ◎ | | 0 | 4 | O | O |
| 10 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 1 | 10 | ◎O | (凹凸なし) | 0 | 4 | O | O |
| 11 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 3 | 10 | ◎ | | 0 | 4 | O | O |
| 12 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 4 | 10 | △ | (滑らかさがやや劣る) | 1 | 4 | O | O |
| 13 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 5 | 10 | △ | (凹凸なし) | 0 | 4 | O | O |
| 14 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 6 | 10 | ◎ | | 0 | 4 | O | O |
| 15 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 7 | 10 | ◎ | | 0 | 4 | O | O |
| 16 | P1 | B1/A | 70/(15/15) | 8 | 10 | △ | (滑らかさがやや劣る) | 1 | 4 | O | O |
| 17 | P1 | R | 70/30 | 2 | 10 | ◎ | | 0 | 1 | O | O |
| 18 | P1 | B2/A | 70/(15/15) | 2 | 10 | ◎ | | 0 | 4 | O | O |
| 19 | P2 | 31 | 65/15 | 2 | 10 | ◎ | | 1 | 4 | O | O |
| 20 | P2 | 81 | 65/15 | な | - | 10 | X | (凹凸なし) | 1 | 4 | △ |
| 21 | P3 | B1 | 65/15 | し | 2 | 10 | ◎ | | 3 | 4 | O |
| 22 | P3 | B1 | 65/15 | - | 10 | X | (凹凸なし) | 3 | 4 | X | O△ |

【0021】樹脂ビーズとしては、表3に示すポリエチル樹脂ビーズを用いた。いずれも結晶性を持ち、示差走査熱量測定(DSC)によって測定したときに、結晶の融解による明確なピークまたはショルダーが観察された。ここでは、この明確なピークまたはショルダーが観察されることをもって、結晶性を持つと判断する表3に*50

*は、このピークまたはショルダーの位置を融点として示した。樹脂ビーズの粒径は、分級によって変化させた。塗装金属板は、その外観と20℃における折り曲げ加工性を評価した。滑らかな凹凸外観が得られている場合は、◎とし、凹凸外観が得られていない場合にはXとした。また、凹凸があるが滑らかでない場合、凹凸感に乏

11

しい場合は○から減点し、良いほうから順に○、△と評価した。○または○の場合に、滑らかな凹凸感がある、と評価した。なお、「滑らかな凹凸感」はいわゆるユズ肌といわれるような外観である。

【0022】20°Cにおける折り曲げ加工性は、塗装金属板を所定の枚数の板（塗装金属板と同じ厚みの板）を挟んで180曲げ（T折り曲げ）し、加工を受けた塗膜を観察して割れの程度を評価した。7点は割れなし、1点は全面に大きな亀裂を生じる場合で、その間を程度に応じて点数化した。なお、加工性は樹脂ビーズの配合されていない元の塗料の性能に依存しており、各樹脂系によってレベルが異なる。加工性は、樹脂ビーズの配合によって加工性のレベルが元の塗料から大きく劣化するかどうかを見るために評価した。耐汚染性は黒色の油性インキで塗膜に線を引き、24時間室温で放置した後にエタノールでふき取り、油性インキの線のあとの残り方を目視で評価した。7点は、跡残りなし、1点はインキがほとんどふき取れないで残る、と評価し、その間を程度に応じて点数化した。

【0023】耐ブロッキング性は、30°Cの雰囲気中で、200×300mmに切断した塗装金属板を塗膜面同志が重なるようにして置き、その上にさらに同じ大きさの板を20枚重ねて置いて、24時間放置した後に、塗膜面同志を重ねておいた板を手ではがすことによって評価した。このとき、同じ塗膜同志を重ねる試験と、一方の塗膜面は当実施例に示す塗膜、もう一方の塗膜は、プレコート鋼板の裏面用に用いるサービスコートの塗膜とした。サービスコート用の塗膜は、日本ペイント製オルガ100（グレー色、光沢50）を乾燥膜厚7μmとなるようロールコーラーで塗装し、乾燥板温215°Cで焼き付け、さらに乾燥板温230°Cで焼き付けたものを使用した場合の、2種類の試験を行った。前者の試験（同じ塗膜同志を重ねる試験）では主に塗膜同志が密着してはがしにくいかどうかを調べた。塗膜面同志が密着してはがしにくい場合は×、塗膜面同志が密着せずに簡単にはがれる場合は○、若干密着してややはがしにくい場合は△と評価した。また、後者の試験（当実施例による塗膜とサービスコートの塗膜を重ねる試験）では、主に当実施例に示す塗膜に部分的あるいは全面的な光沢や外観の変化がないかどうかを評価した。これは、板を重ねることによる圧力で、塗膜外観が変化しにくいかどうかを調べる試験である。

【0024】耐傷つき性は、はがきを指で塗膜表面に荷重約5kgで押し当てて、塗膜表面上を10回往復させて擦った後の、塗膜表面の傷付き具合を目視で判定した。傷が目立つ場合は×、傷がほとんど見えない場合を○、若干の傷が見える場合を△と評価した。各塗装金属板の性能を表4に示した。本発明の範囲にある例は、滑らかな凹凸外観を持ち、また樹脂ビーズの添加量が少なくても凹凸外観が得られやすく、耐汚染性が良好で、加

12

工性のレベルが元の塗料から大きく低下していないことがわかる。また、耐傷つき性や耐ブロッキング性にも優れていた。これに対し、比較例では凹凸がない、或いは少ない、また凹凸に滑らかさが不足している、耐汚染性が悪い、滑らかな凹凸外観を得るために樹脂ビーズをより多く配合する必要がある等の欠点がある。

【0025】本発明例による実施例N°2や4は、樹脂ビーズの配合量が少ないが、凹凸外観が発現されている。一方、比較例である実施例N°1や3では、メラミン樹脂の表面自由エネルギーがポリエステル樹脂のそれよりも大きいために、樹脂ビーズの配合量はN°2やN°4と同じであるにもかかわらず凹凸外観が発現されていない。また、塗膜の耐汚染性も悪い。本発明例の中でも、樹脂ビーズの大きさが最も適した範囲からはずれているN°13（小さすぎる）やN°16（大きすぎる）では、それぞれやや凹凸が少なかったり、やや滑らかさに欠けたりする。また、樹脂ビーズの配合量が多すぎるN°8でもやや滑らかさに欠ける傾向が見られる。本発明例から、樹脂ビーズを加えても、加工性の低下は少ないことがわかる。ただし、樹脂ビーズのサイズや配合量が望ましい範囲からはずれている場合に、若干加工性が低下しているケースもある。本発明例では、耐汚染性、耐傷つき性、耐ブロッキング性がいずれも良好であるが、比較例では、これらを同時に満足させることはできないことがわかる。

【0026】次に、この塗料の塗装作業性の試験をロールコーラーとローラーカーテンコーラーで行った。ポリエステル樹脂P1、メラミン樹脂M1、メラミン樹脂B1を70/15/15（固形分重量比）で配合し、触媒としてドデシルベンゼンスルフォン酸を樹脂固形分に対して1%、ジメチルアミノエタノールをドデシルベンゼンスルフォン酸の酸当量1に対して、塩基当量が1となる重量の1.25倍を加えた塗料を用意した。この塗料に、樹脂ビーズ2を0.1%、0.3%、1%、10%加えた塗料で塗装作業性の試験を行った。ロールコーラーとしては、2本ロールのリバースロールコーラーと、ローラーカーテンコーラーを用いた。塗装後、最高到達板温が230°Cとなるように焼き付け、冷却した後に、塗装板を10倍ループで観察した。評点は、1m²の板を10枚観察し、1枚当たりの平均の欠陥の数を評価した。対象とする欠陥は、樹脂ビーズを配合した影響と思われる、線状のヘコミ、泡、ブツ、スケとした。評点は、○：0.1個未満、○：0.1から0.5個未満、△：0.5から1個未満、×：1個以上、とした。その結果、いずれのコーラーでも、樹脂ビーズの添加量が少ないほど、欠陥の発生が少なかった（表5）。樹脂ビーズの配合量は、できるだけ少ないことが望ましく、その点でも、樹脂ビーズの配合量が少なくても性能が発揮できる本発明の有効性が確認された。

【表5】

5 塗装作業性試験結果
欠陥評点

| 樹脂ビーズ量 | ロールコーティング | ローラーカーテンコーティング |
|--------|-----------|----------------|
| 0 | ◎ | ◎ |
| 0.1 | ◎ | ◎ |
| 0.3 | ○ | ○ |
| 1 | ○ | ○ |
| 10 | △ | ○ |
| 20 | △ | △ |

【0028】

【発明の効果】以上述べたように、金属板の少なくとも片面に、熱硬化性樹脂とその熱硬化性樹脂よりも表面自由エネルギーの低いアミノ樹脂と、塗膜焼き付け時には溶融し、かつ塗料には溶解しない樹脂ビーズとを含む塗*

* 料組成物を塗布、焼き付けた被覆層を設けることによつて、滑らかな凹凸外観を持ち、耐汚染性、耐傷つき性、耐ブロッキング性に優れる塗装金属板を、加工性を低下させることなく得ることが出来る。